

Partial Translation of Exhibit 9 (Japanese Patent Provisional  
Publication No. 7-136456 A2)

- (19) Japan Patent Office
- (11) Japanese patent provisional publication No. 7-136456
- (43) Date of Publication: May 30, 1995
- (21) Patent Application No. 5-282568
- (22) Filing date: November 11, 1993
- (72) Inventor: Osamu KURODA, Takahiro TATE, Hiroshi HANAOKA
- (71) Applicant: BABCOCK HITACHI KK
- (74) Representative: Takayoshi MATSUNAGA, Patent attorney

(54) [Title] HIGH DESULFURIZATION-DENITRATION METHOD AND APPARATUS FOR EXHAUST GAS

(57) [Abstract]

[PURPOSE] To remove SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> from combustion exhaust, etc., containing them to a concentration as low as that of the environmental standard.

[CONSTITUTION] Exhaust gas containing SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> such as fossil fuel combustion exhaust is denitrated (primary denitration process) in a catalytic denitration apparatus 2 and then desulfurized (primary desulfurization process) in a wet desulfurization apparatus 5. SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> remained in these treatments are removed in a SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub> adsorption column 6 to low concentration (secondary denitration and desulfurization process). An adsorbent is regenerated by heating; desorbed NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> are sent to the primary denitration process and the primary desulfurization process respectively to make them harmless. A part of the heat generated in a fossil fuel combustion facility is utilized for the regeneration of the adsorbent.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-136456

(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int.Cl.

B01D 53/60

B01D 53/74

B01D 53/34

(21)Application number : 05-282568

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 11.11.1993

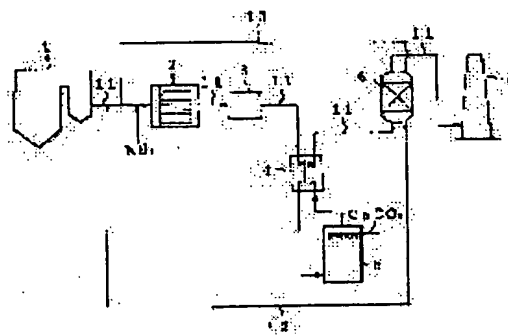
(72)Inventor : KURODA OSAMU  
TATE TAKAHIRO  
HANAOKA HIROSHI  
SAITO YOSHIO  
KOMURO TAKEO  
YAMASHITA HISAO  
MIYADERA HIROSHI

## (54) HIGH DESULFURIZATION-DENITRATION METHOD AND APPARATUS FOR EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To remove SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> from combustion exhaust, etc., containing them to a concentration as low as that of the environmental standard.

CONSTITUTION: Exhaust gas containing SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> such as fossil fuel combustion exhaust is denitrated (primary denitration process) in a catalytic denitration apparatus 2 and then desulfurized (primary desulfurization process) in a wet desulfurization apparatus 5. SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> remained in these treatments are removed in a SO<sub>x</sub>-NO<sub>x</sub> adsorption column 6 to low concentration (secondary denitration and desulfurization process). An adsorbent is regenerated by heating; desorbed NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> are sent to the primary denitration process and the primary desulfurization process respectively to make them harmless. A part of the heat generated in a fossil fuel combustion facility is utilized for the regeneration of the adsorbent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-136456

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 5 月 30 日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/60

53/74

53/34

Z A B

B 0 1 D 53/ 34

1 3 2 Z

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平5-282568

(22) 出願日

平成 5 年 (1993) 11 月 11 日

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 2 号

(72) 発明者 黒田 修

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 館 隆広

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 花岡 博史

茨城県日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 松永 孝義

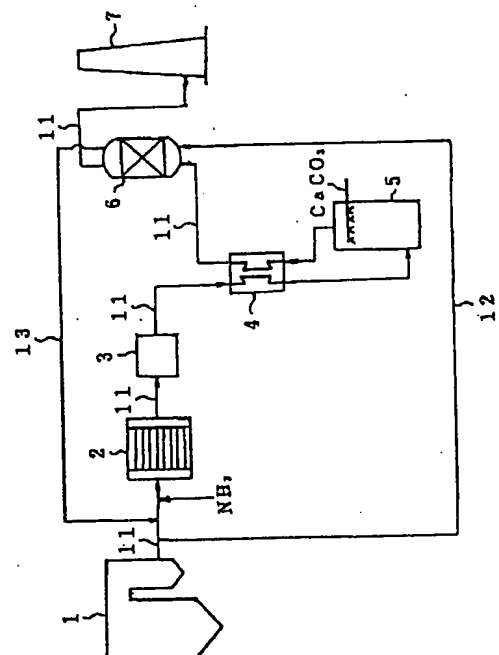
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガスの高度脱硫脱硝方法と装置

(57) 【要約】

【目的】  $\text{SO}_x$  および  $\text{NO}_x$  を含む燃焼排ガスなどから  $\text{SO}_x$  および  $\text{NO}_x$  を環境基準濃度程度の低濃度まで除去する。

【構成】 化石燃料燃焼排ガスなどの  $\text{SO}_x$  および  $\text{NO}_x$  を含む排ガスを触媒脱硝装置 2 で脱硝処理（第一次脱硝処理工程）し、続いて湿式脱硫装置 5 で脱硫処理（第一次脱硫処理工程）し、さらにこれらの処理で除去できなかった  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  を  $\text{NO}_x \cdot \text{SO}_x$  吸着塔 6 でさらに低濃度まで除去する（第二次脱硝、脱硫処理工程）。また、吸着剤の再生は吸着剤の加熱により行い、 $\text{NO}_x$  は高濃度  $\text{NO}_x$  として  $\text{SO}_x$  は高濃度の  $\text{SO}_x$  として脱着させ、脱着  $\text{NO}_x$  および  $\text{SO}_x$  をそれぞれ第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程に送り無害化する。吸着剤の再生に当たり、化石燃料燃焼設備で発生する熱の一部を利用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排ガスを第一次脱硝処理工程で処理し、続いて第一次脱硫処理工程で処理し、さらにこれらの処理工程で除去できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理工程とは異なる方式の第二次脱硝処理工程と第二次脱硫処理工程により、さらに低濃度まで除去することを特徴とする排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 2】 第二次脱硝処理工程および第二次脱硫処理工程に吸着法を適用することを特徴とする請求項 1 記載の排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 3】 第二次脱硝処理工程および第二次脱硫処理工程として脱硝処理と脱硫処理を単一の吸着処理工程で行うことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 4】 窒素酸化物と硫黄酸化物の同時吸着剤または窒素酸化物吸着剤と硫黄酸化物吸着剤を混合した混層吸着剤または窒素酸化物吸着剤と硫黄酸化物吸着剤を二層に分離して充填した吸着剤を用いて脱硝処理と脱硫処理を単一の吸着処理工程として行うことを特徴とする請求項 3 記載の排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 5】 窒素酸化物吸着剤としては活性炭、活性アルミナ、シリカまたはゼオライトの少なくともいずれかの物質からなる吸着剤、第 8 族の金属あるいは金属酸化物、第 6 族金属の酸化物、セリウム、インジウム、スズ、バナジウムの酸化物あるいはこれらの金属あるいは金属酸化物の一種以上を前記吸着剤に担持したものまたは前記金属のイオンをイオン交換したゼオライトから選択されるいずれかの物質を用い、また、硫黄酸化物吸着剤としては活性炭あるいは活性炭を含む吸着剤を用い、脱硫用と脱硝用の同時吸着剤としては前記窒素酸化物吸着剤と前記硫黄酸化物吸着剤のそれぞれの吸着剤の中から選択されるいずれかの吸着剤を複合化したものを用いることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 6】 排ガスを第一次脱硝処理工程で処理し、続いて第一次脱硫処理工程で処理し、さらにこれらの処理工程で除去できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理工程とは異なる吸着剤を用いる第二次脱硝処理工程と第二次脱硫処理工程により、さらに低濃度まで除去し、前記吸着剤の再生を吸着剤の加熱により行い、窒素酸化物は高濃度窒素酸化物として硫黄酸化物は高濃度の硫黄酸化物としてそれぞれ脱着させ、脱着窒素酸化物および脱着硫黄酸化物をそれぞれ第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程に再循環させることを特徴とする排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 7】 吸着剤の再生に当たり、排ガス発生源である燃焼設備で発生する熱を利用することを特徴とする請求項 6 記載の排ガスの高度脱硫脱硝方法。

【請求項 8】 燃焼装置の排ガスダクトに排ガス中の窒

素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれ処理するための第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置を順次配置し、さらにこれらの第一次処理装置の後流側の排ガスダクトに第一次処理装置で処理できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理装置で行われる処理方式とは異なる方式で処理する第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置とを設けたことを特徴とする排ガスの高度脱硫脱硝装置。

【請求項 9】 第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置はそれぞれ予備の処理装置を備えていることを特徴とする請求項 8 記載の排ガスの高度脱硫脱硝装置。

【請求項 10】 燃焼装置の排ガスダクトに排ガス中の窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれ処理するための第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置を順次配置し、さらにこれらの第一次処理装置の後流側の排ガスダクトに第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置で処理できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理装置で行われる処理方式とは異なる吸着剤を用いる方式で処理する第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置とを設け、それぞれの第二次処理装置で処理して得られる脱着窒素酸化物および脱着硫黄酸化物をそれぞれ第一次脱硝処理装置および第一次脱硫処理装置に再循環させる流路を備えたことを特徴とする排ガスの高度脱硫脱硝装置。

【請求項 11】 第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置はそれぞれ予備の処理装置を備えていることを特徴とする請求項 10 記載の排ガスの高度脱硫脱硝装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃焼排ガス中に含まれる硫黄酸化物 ( $\text{SO}_x$ )、窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を除去する方法と装置、特にこれら双方を極めて低濃度にまで除去する方法と装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 化石燃料等の燃焼排ガス中に含まれ、大気中に放出される  $\text{SO}_x$  は人体に悪影響を与えるとともに酸性雨の原因となって地球上の生態系に様々な変化をもたらす。そこで燃料中の硫黄分を低減させる技術の開発とともに排ガス中の  $\text{SO}_x$  除去技術の開発が精力的に進められ、開発技術はすでに広範囲に実用に供せられている。 $\text{SO}_x$  除去方式には各種のものがあるが、発電所などから排出される大量の排ガス処理には  $\text{CaCO}_3$  や  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  のスラリーを吸収剤とする湿式吸収法が多用されている。同様に、 $\text{NO}_x$  についても人体や生態系に与える悪影響は大きく、 $\text{NO}_x$  発生量の少ない燃焼技術の開発とともに燃焼排ガス中から  $\text{NO}_x$  を除去する技術の開発が精力的に進められ、これについてもすでに実用に供せられている技術が少なからずある。発電所などから排出される大量の排ガス中の  $\text{NO}_x$  除去には触媒を使用して  $\text{NH}_3$  で還元する乾式法が多用されている。

以上のように、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 対策には現在実用に耐える技術があり、両者を除去する必要がある場合には両方式を組み合わせることが行われていて、例えば $\text{NO}_x$ 除去処理を行った排ガスをつづいて $\text{SO}_x$ 除去処理に供することが一般に採用されている。

【0003】ところで、上記実用技術は大気汚染防止法による排出防止基準値や地方自治体の指導基準値に対応する技術であり、地域あるいは装置規模にもよるが、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ について大略数十ppm以下の排出濃度を達成すべく装置は設計、運用されている。しかし、これらの基準値はますます強化される傾向にあり、特に新設の発電設備に適用される規制にその傾向が顕著となっている。したがって脱硫脱硝技術においてはその除去率の一層の向上が必要であり、例えば脱硫技術については特開昭60-139319号、脱硝技術については特公昭64-2420号に見られるように現在も継続的に技術開発が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、脱硫脱硝技術として究極の目的として環境基準値（現在 $\text{SO}_x$ で日平均値0.04ppm、 $\text{NO}_x$ で同0.04~0.06ppm）を達成できるものが望まれている。しかし、現在の脱硫脱硝技術はこれらに対応できるものではなく、脱硫法に関しては、例えば前述の湿式脱硫法において液ガス比（吸収剤／排ガス量）を高めても $\text{SO}_x$ 濃度0.04ppmの達成はかなり困難であるばかりでなく経済的にも成立するとは言い難い。同様に、脱硝法に関して、例えば前述の $\text{NH}_3$ 還元剤とする触媒脱硝法において触媒量を増したり $\text{NH}_3$ 供給量を増して脱硝率を高めることは可能であるが、経済性を考慮して $\text{NO}_x$ 濃度0.04ppmを達成することは困難である。本発明の目的は、 $\text{SO}_x$ および $\text{NO}_x$ の環境基準値程度を達成できる高度排ガス処理が可能で、しかも $\text{SO}_x$ と $\text{NO}_x$ の両方の環境基準値を同時に達成する排ガス処理技術を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は次の構成によって達成される。すなわち、排ガスを第一次脱硝処理工程で処理し、続いて第一次脱硫処理工程で処理し、さらにこれらの処理工程で除去できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理工程とは異なる方式の第二次脱硝処理工程と第二次脱硫処理工程により、さらに低濃度まで除去する排ガスの高度脱硫脱硝方法、または、燃焼装置の排ガスダクトに排ガス中の窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれ処理するための第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置を順次配置し、さらにこれらの処理装置の後流側の排ガスダクトに第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置で処理できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理装置で行われる処理方式とは異なる方式で処理する

第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置（第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置はそれぞれ予備の処理装置を備えた構成とすることができる。）とを設けた排ガスの高度脱硫脱硝処理装置である。

【0006】本発明の特徴は、化石燃料排ガスなどの $\text{SO}_x$ および $\text{NO}_x$ を含む排ガスを脱硝処理し（第一次脱硝処理工程）、続いて脱硫処理し（第一次脱硫処理工程）、さらにこれらの処理で除去できなかった $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ をそれぞれの第一次処理工程とは方式の異なる第二次脱硝処理工程および第二次脱硫処理工程でさらに低濃度まで除去することにある。本発明においては、 $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ を二段階で低濃度まで除去するにあたり $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ のそれぞれについて第一次処理工程と第二次処理工程とに異なる除去技術を適用するため、個々の適用技術の長所を活かした使用方法および運用条件が適用でき、排ガス中の $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ を低濃度にまで除去することが比較的容易にかつ経済的に達成できる利点がある。

【0007】第一次脱硝処理工程には、 $\text{NH}_3$ 、尿素、炭化水素などを還元剤とする方法などの従来公知の触媒脱硝技術がそのまま適用でき、また高除去率達成のために還元剤濃度を高めたり触媒量を増すなどの運用条件を変更して適用できる。同時に第一次脱硫処理工程には $\text{CaCO}_3$ や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のスラリーを吸収剤とする湿式脱硫技術などの公知の脱硫技術がそのまま適用でき、また高除去率達成のために液ガス比（吸収剤量／排ガス量）を高めるなどの運用条件を変更して適用できる。第二次処理工程にも脱硫脱硝の両工程に上記公知の方法が適用できるが、両方式には吸着法が特に効果的である。

【0008】本発明の他の特徴は、第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程に吸着法以外の方法を適用し、第二次脱硝処理工程および第二次脱硫処理工程に吸着法を適用することにある。吸着法による脱硝法としては活性炭を吸着剤として使用する方法が知られているが、例えば燃焼排ガスに直接適用した場合、排ガス中の $\text{SO}_x$ の濃度が高いため吸着剤の再生の頻度が高くなり、再生による吸着剤の消耗も大きく吸着剤のコストがかさむことになる。これに対して、本発明においては吸着法により処理する排ガス中の $\text{SO}_x$ の濃度が低いため再生の頻度が小さくなり、したがって吸着剤コストを抑えつつ、吸着法の特徴である $\text{SO}_x$ の高い除去率を達成することができる。

【0009】吸着法による脱硝方法としてはモレキュラーシーブを用いる方法が知られているが吸着剤は $\text{SO}_x$ により劣化するものが多く、モレキュラーシーブもその例に洩れないため硝酸製造設備の排ガス処理に使用されているものの適用例は少ない。本発明においては $\text{SO}_x$ の場合と同様に処理する吸着法により排ガス中の $\text{NO}_x$ の濃度が低いため再生の頻度が小さくなり、従って吸着剤コストを抑えつつ、また、第一次脱硫処理工程で $\text{SO}$

xが除去されているためSOxの影響を軽減しつつ、吸着法の特徴であるNOxの高い除去率を達成することができる。本発明では、第二次脱硝処理工程と第二次脱硫処理工程を単一の工程とすることができる。

【0010】本発明のさらに他の特徴は、第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程を経た排ガス中のNOxおよびSOxを単一の工程で吸着法で除去することにある。NOxとSOxの単一吸着工程により除去は、NOxとSOxの同時吸着剤を吸着塔に充填することにより、NOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に混合し、混層として充填することにより、あるいはNOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に二層に分離して充填することにより達成することができる。

【0011】本発明のさらに他の特徴は、上記のNOxとSOxの単一の吸着工程による除去を(1)吸着塔にNOxとSOxの同時吸着剤を充填することにより、または(2)NOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に混合し、混層として充填することにより、あるいは(3)NOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に二層に分離して充填することにより達成することにある。NOxとSOxの同時吸着剤を吸着塔に充填する方法においては、言うまでもなく一種の吸着剤でNOxとSOxが除去できる利点がある。また、NOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に混合して混層する方法においては同時吸着剤に比べ適用吸着剤の選択の幅が広がるという利点がある。さらに、NOx吸着剤とSOx吸着剤を単一の吸着塔に二層に分離して充填する方法においては、前記利点に加え、後述の吸着剤再生工程において二種の吸着剤にそれぞれ異なった再生条件を与えることができる利点と、さらには例えばNOx吸着剤がSOxにより劣化する性質がある場合にはSOx吸着剤を処理ガスの上流側にNOx吸着剤を後流側に配置することにより、NOx吸着剤の劣化を防止できるという利点がある。

【0012】本発明に適用するNOx吸着剤には、活性炭、活性アルミナ、シリカまたはゼオライトなどのいわゆる吸着剤や、Fe、Co、Ni、Rh、PdまたはPtなどの第8族の金属あるいは金属酸化物、Cr、MnまたはWなどの第6族金属の酸化物、Ce、In、SnまたはVなどの酸化物およびこれらの金属あるいは金属酸化物の一種以上を前記吸着剤に担持したもの、または前記金属のイオンをイオン交換したゼオライトから選択されるいずれかの物質を用い、また、硫黄酸化物吸着剤としては活性炭あるいは活性炭を含む吸着剤を用い、脱硫用と脱硝用の同時吸着剤としては前記窒素酸化物吸着剤と前記硫黄酸化物吸着剤のそれぞれの吸着剤の中から選択されるいずれかの吸着剤を複合化したものを用いることができる。本発明に用いるSOx吸着剤についてはSOxの吸着反応性がNOxに比べて大きいことから上記NOx吸着剤のほとんどをSOx吸着剤として適用で

きるが、後述の再生操作を考慮した場合、活性炭および活性炭を含む吸着剤が特に好適である。同時吸着剤としては上記NOx吸着剤とSOx吸着剤を複合化したものが適用できる。

【0013】本発明の上記目的は次の構成によっても達成できる。すなわち、排ガスを第一次脱硝処理工程で処理し、続いて第一次脱硫処理工程で処理し、さらにこれらの処理工程で除去できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理工程とは異なる吸着剤を用いる第二次脱硝処理工程と第二次脱硫処理工程により、さらに低濃度まで除去し、前記吸着剤の再生を吸着剤の加熱により行い、窒素酸化物は高濃度窒素酸化物として、硫黄酸化物は高濃度の硫黄酸化物としてそれぞれ脱着させ、脱着窒素酸化物および脱着硫黄酸化物をそれぞれ第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程に再循環させる排ガスの高度脱硫脱硝方法、または、燃焼装置の排ガスダクトに排ガス中の窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれ処理するための第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置を順次配置し、さらにこれらの第一次処理装置の後流側の排ガスダクトに第一次脱硝処理装置と第一次脱硫処理装置で処理できなかった窒素酸化物および硫黄酸化物をそれぞれの第一次処理装置で行われる処理方式とは異なる吸着剤を用いる方式で処理する第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置(第二次脱硝処理装置と第二次脱硫処理装置はそれぞれ予備の処理装置を備えた構成とすることができる。)とを設け、それぞれの第二次処理装置で処理して得られる脱着窒素酸化物および脱着硫黄酸化物をそれぞれ第一次脱硝処理装置および第一次脱硫処理装置に再循環させる流路を備えた排ガスの高度脱硫脱硝装置である。ここで用いる吸着剤は前記吸着剤を用いることができる。

【0014】従来の乾式の同時脱硫脱硝法においては吸着剤の再生に当たり、脱着SOxを硫酸あるいは硫黄として回収し、また、NH<sub>3</sub>を添加することによりNOxをN<sub>2</sub>へ還元する方法が提案されている(例えば、「世界の排煙浄化技術」、安藤淳平著、平成2年8月(財)石炭技術研究所発行、164-165頁;笠岡成光、化学工学論文集、第8巻第4号、459-463頁(1982))。この方法では当然ではあるが操作が複雑とならざるを得ないしNH<sub>3</sub>がSOxと反応して硫酸を生成しNH<sub>3</sub>の利用率が低下するなどの問題もある。本発明はこれらの問題点と無関係である。本発明においては、吸着剤の再生に当たり、排ガス発生源である燃焼設備で発生する熱を利用することが望ましい。燃焼排ガス、燃焼排ガスで加熱した空気または燃焼設備がボイラである場合に生成するスチームの一部などを吸着剤の再生用の熱源として利用することにより省エネルギー的な排ガス処理システムが成立する。

【0015】

【実施例】以下具体的実施例を挙げて本発明を詳細に説

明する。なお、以下では主として石炭焚ボイラ排ガスからの $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ の除去を対象に説明するが、本発明の適用対象はこれに限定されるものでなく、重油を含む各種液体および固体の化石燃料およびそれらの混合物、さらには前記各種液体化石燃料、固体化石燃料およびそれらの混合物のガス化燃料を燃焼させる各種燃焼器から排出される排ガスを対象とすることができる。また、その実施態様には本発明の思想範囲内において各種の変形があることは言うまでもない。さらに対象ガスは化石燃料燃焼排ガスに限定されるものでもなく $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ を含むものであれば本発明が適用できる。また、 $\text{SO}_x$ と $\text{NO}_x$ を同時に含むガスでなくともどちらか一方を含めば本発明の思想範囲内における変形により適用できる。

#### 【0016】実施例1

図1は、本発明の方法の一実施例であり、石炭焚ボイラ排ガスからの $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ の除去システムの装置フローである。以下、図1により本実施例を説明する。図1においてボイラ1を出た約370℃の燃焼排ガスは排ガス主ライン11により触媒脱硝装置（第一次脱硝処理装置）2に導かれる。ここで $\text{NH}_3$ を還元剤として第一次脱硝処理を行う。脱硝率は触媒量や $\text{NH}_3$ 注入量の設計条件や運用条件により異なるが、通常は70～80%であり、入口 $\text{NO}_x$ 濃度が300ppmであれば出口では $\text{NO}_x$ 濃度は60～90ppmとなる。またリーク $\text{NH}_3$ の処理を行えばあるいはリーク $\text{NH}_3$ を処理できる特殊な触媒を使用すれば、 $\text{NO}_x$ 除去率99%も不可能ではなく、この場合には $\text{NO}_x$ 濃度は3ppm程度にまで下げることができる。第一次脱硝処理後の排ガスはエアープリヒーター3で熱回収を受け、約150℃まで冷却された後、さらにガス/ガス熱交換器4で湿式脱硫装置（第一次脱硫処理装置）5で処理された排ガスと熱交換してさらに90℃程度にまで冷却される。続いて湿式脱硫装置5で $\text{SO}_x$ が除去される。ここで、脱硫率は湿式の石灰石-石膏法を適用すれば通常95%程度であり、入口 $\text{SO}_x$ 濃度が900ppmの場合は出口は45ppmとなる。脱硝法と同様に装置設計条件および運用条件を選定することにより、例えば湿式法においては構造に工夫を加えて気液接触効率を高めるあるいは/および吸収液量/排ガス量の比を高めるなどの工夫により $\text{SO}_x$ 除去率99%以上も不可能ではなく、この場合には出口 $\text{SO}_x$ 濃度は9ppm以下となる。

【0017】湿式脱硫装置5を出た排ガスは上記湿式法では50℃程度の温度となるが、前述のガス/ガス熱交換器4でエアープリヒーター3を出た排ガスと熱交換して105℃まで昇温する。この昇温は排ガス中の水蒸気の吸着工程における凝縮を防止する効果がある。ガス/ガス熱交換器4を出た排ガスは $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 吸着塔（第二次脱硝、脱硫装置）6に送り、排ガス中の $\text{NO}_x$

と $\text{SO}_x$ の濃度を環境基準濃度まで除去し、その後煙突7を経て大気中に放出する。 $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 吸着塔6中の吸着剤は定期的に再生するが、再生に当たってはボイラ1の出口の高温の排ガスを吸着剤再生熱供給ライン12を通じて吸着塔6に送り、吸着剤を加熱再生する。 $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 吸着塔6中の吸着剤の加熱には吸着剤と排ガスを直接接触させる直接熱交換方式あるいは伝熱面を介して加熱する間接熱交換方式が採用できる。また、図示していないが、必要に応じて排ガスは加熱昇温して吸着塔6に送る。さらに排ガス中に含まれる酸素が脱着操作に悪影響を与える場合、例えば吸着剤が可燃性の炭素などを含む場合には排ガス中で燃料を燃焼させるなどの操作で排ガス中の酸素濃度を低減する。吸着塔6から排出される高濃度の $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ を含む排ガスは脱着 $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 排ガスライン13を通じて触媒脱硝装置2の入口に戻し、再度脱硝処理する。また本システムにおいては電気集塵機などの除塵手段を、ボイラ1の出口、エアープリヒーター3とガス/ガス熱交換器4の間などの排ガスラインの適切な位置に置くことができる。

#### 【0018】実施例2

図2は、本発明の他の実施例を示す装置フローであり、実施例1の変形例である。実施例1との最大の相違は、吸着塔6を吸着塔6Aおよび吸着塔6Bの複数にしたことにある。本実施例においては、吸着塔6Aが再生中に吸着塔6Bで $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ の吸着を行い、逆に吸着塔6Bが再生中に吸着塔6Aで $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ の吸着を行う。このようにすることにより、吸着剤の再生中でもシステム全体を停止すること無く運転することができ、再生工程で生成した高濃度の脱着 $\text{NO}_x$ および $\text{SO}_x$ を一次貯留することなく直ちに第一次脱硝処理工程および第一次脱硫処理工程に送って無害化することができる。

#### 【0019】

【発明の効果】以上の本発明の方法によれば、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ を含む燃焼排ガスなどから、 $\text{SO}_x$ および $\text{NO}_x$ を共に環境基準濃度近くの低濃度レベルまで効果的に除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例のフローを示す図である。

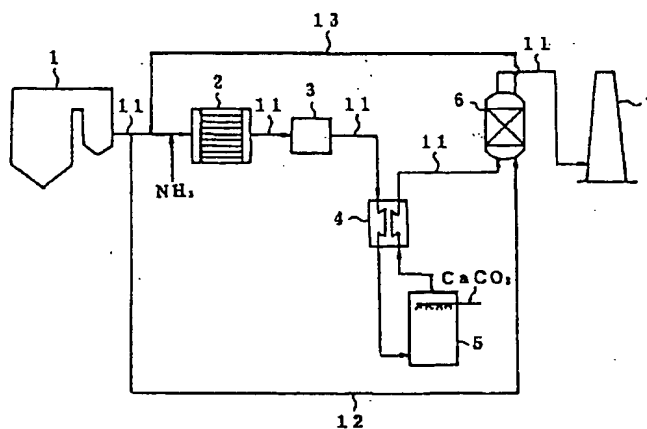
【図2】 本発明の一実施例のフローを示す図である。

#### 【符号の説明】

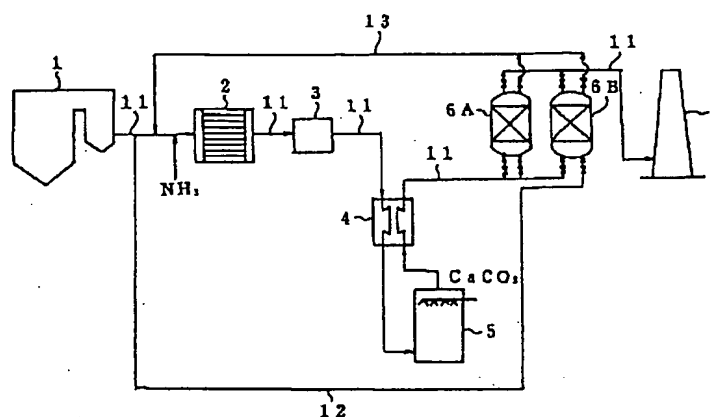
1…ボイラ、2…触媒脱硝装置（第一次脱硝処理装置）、3…エアープリヒーター、4…ガス/ガス熱交換器、5…湿式脱硫装置（第一次脱硫処理装置）、6… $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 吸着塔（第二次脱硝、脱硫処理装置）、7…煙突、11…排ガス主ライン、12…吸着剤再生熱供給ライン、13…脱着 $\text{NO}_x$ ・ $\text{SO}_x$ 排ガスライン



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 美穂  
 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 (72)発明者 小室 武男  
 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山下 寿生  
 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 (72)発明者 宮寺 博  
 茨城県日立市大みか町7丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内